

**TEMPERATURE-SENSITIVE WATER-ABSORBING RESIN**

Publication number: JP7224119  
Publication date: 1995-08-22  
Inventor: MURAYAMA TEIICHI; MARUYAMA TAKASHI  
Applicant: KOHJIN CO  
Classification:  
- International: **B01J20/26; C08F20/52; C08F220/04; C08F220/06; C08F220/56; B01J20/22; C08F20/00; C08F220/00; (IPC1-7): C08F220/56; B01J20/26; C08F220/06**  
- european:  
Application number: JP19940036387 19940210  
Priority number(s): JP19940036387 19940210

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP7224119**

**PURPOSE:** To provide the subject resin excellent in a highly water-absorbing or desorbing property and a temperature-sensitizing point-adjusting property, and useful for soil-improving agents such as soil water-holding agents, sealing materials for preventing water, etc., by polymerizing the mixture of specific acrylamide compounds with acrylic acid (salt) in an aqueous solution. **CONSTITUTION:** This resin is produced by copolymerizing (A) N- isopropylacrylamide and/or N,N-diethylacrylamide, (B) diacetoneacrylamide, and (C) acrylic acid (alkali metal salt) in the presence of (D) a crosslinking agent such as N,N'-methylbis(meth)acrylamide in an aqueous solution. The component C in the objective resin is preferably used in an amount of 0.5-40 moles, especially 1-12 moles, per 100 moles of (A+B).

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224119

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/56	M N C			
B 0 1 J 20/26		D		
C 0 8 F 220/06	M L R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-36387

(22) 出願日 平成6年(1994)2月10日

(71) 出願人 000142252

株式会社興人

東京都港区新橋1丁目1番1号

(72) 発明者 村山 禎一

熊本県八代市興国町1-3 興人新生寮

(72) 発明者 丸山 学士

熊本県八代市横手町1660-1 興人アパート2-3-D

(54) 【発明の名称】 感温性吸水樹脂

(57) 【要約】

【目的】 高い吸排水性を維持すると共に、ダイアセトンアクリルアミドの導入量を調整することにより、目的温度に応じた感温点を有する感温性吸水樹脂を提供する。

【構成】 N-イソプロピルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム及びダイアセトンアクリルアミドを架橋剤存在下、水溶液重合して吸水樹脂を得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N-イソプロピルアクリルアミド及び／又は N、N-ジエチルアクリルアミド、アクリル酸及び／又はアクリル酸のアルカリ金属塩及びダイアセトンアクリルアミドとを架橋剤存在下、水溶液共重合してなる感温性吸水樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、室温付近のある温度に境に吸水性が大きく変化し、温度により吸水・放水を繰り返す新規な吸水性樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】吸水性樹脂は生理用品、おむつ、使い捨て雑巾などの衛生材料及保水剤として農園芸関係あるいは建材の結露防止など種々の用途に使用されている。かかる吸水性樹脂としては、カルボキシメチルセルロース架橋物、でんぷん-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩等を原料としたハイドロゲルが広く知られている。しかしながらこれらのハイドロゲルは、水との接触により吸水を始めると一つの機能を持つだけであった。しかるに近年に於いては更に他の機能の付加する試みがなされている。例えば、特開昭 61-55180 号公報にみられるように、温度の変化に対して吸排水を可逆的に繰り返す機能をもった非イオン性ハイドロゲルが知られている。すなわちこのハイドロゲルは、水温がある一定の温度より高い場合にはほとんど吸水性を示さず、一定の温度より低くなると水を吸水することができるものである。しかし、このハイドロゲルは非イオン性であるため低温での吸水量は小さく、実用的ではなかった。吸水量を大きくするために、例えば、US4,732,930 号、J. Chem. Phys. 1987 87 1392 等に N-イソプロピルアクリルアミド等とアクリル酸ナトリウム等のイオン性単量体との共重合ハイドロゲルが報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらイオン性単量体とのハイドロゲルは、吸水量については改善されているものの、イオン性単量体をわずかに共重合しただけで本来有していた、一般に下限臨界共溶温度（以下、感温点ともいう）と呼ばれる、吸水性が変化する温度が大きく変化してしまうという欠点、更に詳しく言えば、イオン性単量体の含有量が大きくなるに従って感温点は上昇し、室温付近で感温性を示すことは困難になるという欠点を有していた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記欠点を有しない樹脂を得るべく鋭意検討を重ねた結果、N-アルキルアクリルアミド誘導体とアクリル酸あるいはアクリル酸のアルカリ金属塩とを水溶液共重合する場合、ダ

イアセトンアクリルアミドを導入することにより、高い吸排水性を保持した感温性ハイドロゲルが得られ、かつダイアセトンアクリルアミドの導入量を変化させることで感温点を広い範囲で調節できること、そのため目的温度に応じた感温点の設定が容易であることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は N-イソプロピルアクリルアミド及び／又は N、N-ジエチルアクリルアミド、アクリル酸及び／又はアクリル酸のアルカリ金属塩及びダイアセトンアクリルアミドとを架橋剤存在下、水溶液共重合してなる感温性吸水樹脂を提供するものである。

【0005】本発明では、水中で下限臨界共溶温度を持つポリマーを与える単量体として、N-イソプロピルアクリルアミドもしくは N、N-ジエチルアクリルアミドを使用する。使用量は他の単量体の使用量にもよるが、感温性の点から使用する全単量体の 50 モル%以上が望ましい。本発明に用いられるイオン性単量体としては、アクリル酸もしくはアクリル酸塩が挙げられる。アクリル酸塩としてはアルカリ金属塩が好ましく、具体的には、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム等のアクリル酸アルカリ塩やアクリル酸アンモニウム塩等を挙げることができるが、中でもアクリル酸ナトリウムが好ましい。イオン性単量体の使用量はその種類にもよるが、前記アクリルアミド誘導体およびダイアセトンアクリルアミドに対して 0.5～40 モル%、さらに好ましくは 1～12 モル%である。本発明では、更にダイアセトンアクリルアミドが添加される。ダイアセトンアクリルアミドは自由に水に溶解するので、その量は広い範囲で使うことが出来る。使用したイオン性単量体の量にもよるが、感温性から使用する全単量体量の 40 モル%以下であるのが望ましい。

【0006】本発明の樹脂は、前記単量体を重合するに際し、水溶性の架橋剤存在下反応を実施することにより製造される。本発明で使用する架橋剤は、分子内に二重結合を 2 個以上有し、水溶性であり、かつ前記の単量体と共重合性が良く、効率よく架橋構造をとり、均一な架橋分布を与えるものが好ましい。このような架橋剤としては N、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等を挙げることができるが、特に N、N'-メチレンビスアクリルアミドが好ましい。一般に吸水性ポリマーを得るための架橋剤量は広い範囲にわたって可変であるが、架橋剤量が多いと水に対する膨潤性が小さくなり、少ないと膨潤した樹脂の強度が低下することは広く知られていることである。具体的な量は架橋剤の種

類によって異なるが、単量体量に対して0.001~5 wt%程度であり、好ましくは0.01~1 wt%である。

【0007】本発明の樹脂を製造する方法は、イオン性単量体を共重合させるため水溶液重合が必須であるが、水溶液重合において一般的に知られている方法は全て使用できる。本発明において用いられる重合開始剤は水溶性ラジカル重合開始剤例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤、またこれらの水溶性開始剤と例えば亜硫酸水素ナトリウムの様な還元性物質やN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンの様なアミン類等を組み合わせてレドックス型の開始剤として使用しても良い。これら水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、0.01~10 wt%、好ましくは0.1~2 wt%である。

【0008】本発明の特徴は、高い吸水倍率を保持した状態で、任意に感温点を低温側にコントロールするために水溶性単量体であるダイアセトンアクリルアミドを導入した点にある。感温点を低温側にコントロールするために、疎水性単量体を導入する方法が公知である。しかしながら疎水性単量体は水に対する溶解度が低いため、水溶液での重合が不可能であるか、もしくは可能な場合においても導入量が制限されることにより任意に感温点をコントロールすることが不可能であり、更に重合時の単量体濃度を非常に低濃度にしなければならない等の欠点を有する。例えば疎水性単量体として公知のメチルアクリレートは水に対する溶解度が約6%であり、それ以上の濃度にするると不均一な重合物が生成する。また10℃の吸水倍率を100とした場合に吸水倍率が50になる点の温度を感温点とすると、メチルアクリレートを10モル%導入した重合体の感温点は比較例8に記載しているようにわずかに1.7℃しか降下しないのに対して、ダイアセトンアクリルアミドのそれは実施例9~12に記載しているように7℃と非常に感温点が降下する。本発明において使用するダイアセトンアクリルアミドは水溶性単量体であり任意の割合で水に溶解するので、均一な樹脂を容易に製造できると共に、含有量を任意に変化させることができる。したがって高い吸水倍率を保持したまま、使用温度に応じた感温点の設定を容易に行うことができるという長所を有している。

【0009】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

500mlセバラブルフラスコの中に、N-イソプロピルアクリルアミド17.82g、アクリル酸ナトリウム40%水溶液1.48g、ダイアセトンアクリルアミド

8.88g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.1gと純水150mlを加えた。次に窒素雰囲気下、100℃で過硫酸アンモニウム0.24g、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.30mlを加え重合を開始させた。重合終了後、加温してゲルを取り出し、100℃の電気乾燥器中で乾燥した。乾燥したゲル(樹脂)を粉砕し、吸水倍率を測定した。吸水倍率は樹脂0.2gを不織布製袋に封入し、1lビーカー中の純水中に浸漬後、十分に水切りして重量を測定した。また別に吸水性樹脂の入っていない不織布製袋を上記方法によって測定し、これをブランクとした。このようにして得られた測定値からブランクを差引、吸水性樹脂1g当たりの重量に換算した値を吸水倍率とした。この数値が大きいほど、高吸水性であることを示す。得られた吸水倍率を表1に示す。

#### 【0010】実施例2

実施例1において、N-イソプロピルアクリルアミドに変えてN,N-ジエチルアクリルアミドを20.03g使用した以外は実施例1と同様に実施し、樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表1に示す。

#### 【0011】比較例1

実施例1において、ダイアセトンアクリルアミド及びアクリル酸ナトリウムを用いず、N-イソプロピルアクリルアミドを23.76gに変えたこと以外は実施例1と同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表1に示す。

#### 比較例2

実施例2において、ダイアセトンアクリルアミド及びアクリル酸ナトリウムを用いず、N,N-ジエチルアクリルアミドを26.71gに変えたこと以外は実施例2と同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表1に示す。

#### 比較例3

実施例1においてダイアセトンアクリルアミドを用いず、N-イソプロピルアクリルアミドを23.76gに変えたこと以外は実施例1と同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表1に示す。

#### 比較例4

実施例1においてダイアセトンアクリルアミドを疎水性単量体であるメチルアクリレート4.52gに変えたこと以外は実施例1と同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表1に示す。

#### 比較例5

実施例1においてダイアセトンアクリルアミドを疎水性単量体である $\alpha$ -ブチルアクリレート6.73gに変えたこと以外は実施例1と同様な操作を行った。生成した樹脂は不均一であった。なお、本樹脂については不均一のため吸水倍率の測定は行わなかった。

#### 比較例6

実施例1においてダイアセトンアクリルアミドを水溶性

5

単量体であるメタクリルアミド 4.47g に変えたこと以外は実施例 1 と同様に実施し樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表 1 に示す。

## 【0012】実施例 3

実施例 1 においてアクリル酸ナトリウムをアクリル酸 1.06g に、重合開始剤である過硫酸アンモニウム及び N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンをそれぞれ tert - ブチルヒドロペルオキシド 0.027ml 及び ロンガリット (和光純薬) 0.033g に変えたこと以外は実施例 1 と同様に実施し樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表 1 に示す。

## 【0013】比較例 7

\*

6

※実施例 3 においてダイアセトンアクリルアミドを用いず、N - イソプロピルアクリルアミドを 23.76g に変えたこと以外は実施例 1 と同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表 1 に示す。

## 比較例 8

実施例 3 においてダイアセトンアクリルアミドを疎水性単量体であるメチルアクリレート 4.52g に変えたこと以外は実施例 3 と同様に実施し樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表 1 に示す。

## 【0014】

## 【表 1】

使用したゲル	温度 (℃)				
	10	20	30	40	50
実施例 1	247	224	57	12	3
実施例 2	186	128	23	7	3
比較例 1	41	36	25	3	—
比較例 2	29	22	5	4	—
比較例 3	251	247	240	226	226
比較例 4	266	260	250	199	52
比較例 6	230	226	220	207	193
実施例 3	142	134	9	2	—
比較例 7	150	141	130	15	2
比較例 8	142	125	100	13	3

表 1 から明らかなように、本発明の樹脂は他の樹脂と比較して高い吸水性と感温性を保持していることがわかる。

## 【0015】実施例 4～8

表 2 に記載の単量体量の組み合わせを使用した以外は、※

※実施例 1 と全く同様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸水倍率を表 3 に示す。

## 【0016】

## 【表 2】

実施例	N - イソプロピル アクリルアミド (g)	ダイアセトン アクリルアミド (g)
4	16.63	10.66
5	19.01	7.11
6	20.20	5.33
7	21.39	3.55
8	22.58	1.78

## 【表 3】

使用したゲル	温度 (℃)				
	10	20	30	40	50
実施例4	200	162	40	9	3
実施例5	227	216	141	27	5
実施例6	235	224	170	63	12
実施例7	228	208	185	96	14
実施例8	224	214	194	154	33

【0017】実施例9～12

\* 水倍率を表5に示す。

表4に記載の単量体量の組み合わせを使用し、アクリル

【0018】

酸を0.47gに変えたこと以外は、実施例3と全く同

【表4】

様に実施することにより樹脂を得た。得られた樹脂の吸\*

実施例	N-イソプロピル アクリルアミド (g)	ダイアセトン アクリルアミド (g)
9	19.01	7.11
10	20.20	5.33
11	21.39	3.55
12	22.58	1.78

【表5】

使用したゲル	温度 (℃)				
	15	20	25	30	35
実施例 9	68	60	3	2	1
実施例 10	67	57	24	2	1
実施例 11	76	72	55	12	2
実施例 12	85	84	77	62	9

表3、表5から明らかなように、ダイアセトンアクリルアミドの導入量を変化させることにより、高い吸水性を維持したまま、感温点を変化させることができる。

【0019】

【発明の効果】以上説明してきた通り、本発明の吸水性樹脂は、高い吸排水性を維持し、またダイアセトンアク

リルアミドの導入量を調整することにより目的温度に応じた感温点の設定が容易である。従って、土壤保水剤、土壤給水剤などの植物、野菜等の農園芸用としての土壤改良剤、防水用シーリング材や土のう、温度センサー、ケミカルバルブなど広い範囲に応用できる。